

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift  
⑪ DE 3501 199 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 35 01 199.8  
㉑ Anmeldetag: 16. 1. 85  
㉒ Offenlegungstag: 1. 8. 85

⑤ Int. Cl. 4:  
C 09 B 67/22

C 09 B 67/38  
C 09 B 33/153  
C 08 K 5/23  
D 01 F 1/04  
D 01 F 8/06

DE 3501 199 A 1

③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①

26.01.84 DE 34 02 600.2

㉑ Anmelder:

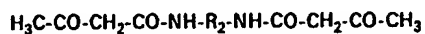
Sandoz-Patent-GmbH, 7850 Lörrach, DE

㉒ Erfinder:

Goldmann, Jürgen, Münchenstein, CH

⑤④ AZO-Pigmentfarbstoffe

Pigmentfarbstoffgemische mit besonders guter Dispergierbarkeit, hergestellt durch Kuppeln einer Verbindung der Formel



mit 8 bis 20 Molprozenten diazotiertem Anthranilsäure- $\text{C}_{1,4}$ -Alkylester und 80 bis 92 Molprozenten diazotiertem Amino-terephthalsäure-di- $\text{C}_{1,4}$ -alkylester.

DE 3501 199 A 1

15.01.85

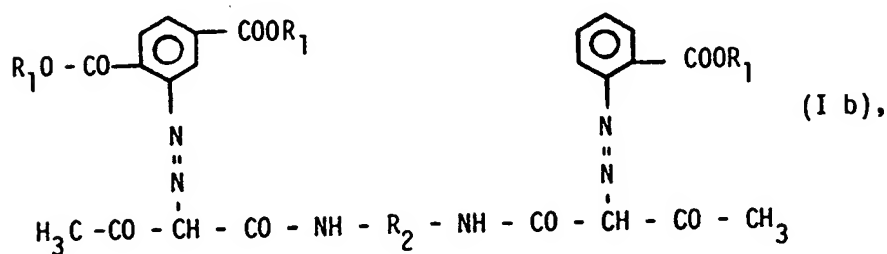
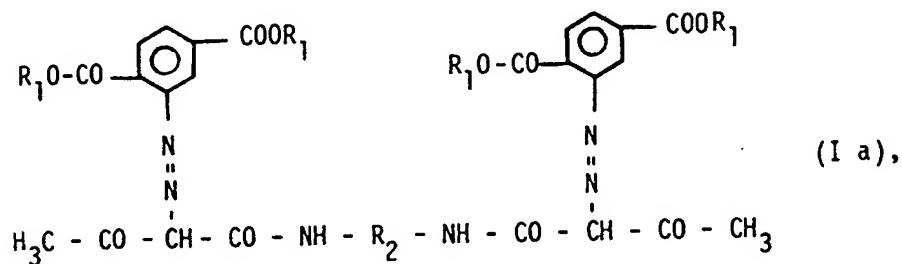
3501199

SANDOZ-PATENT-GMBH

Case 150-4871/W

7850 LörrachAZO - PIGMENTFARBSTOFFEP a t e n t a n s p r ü c h e

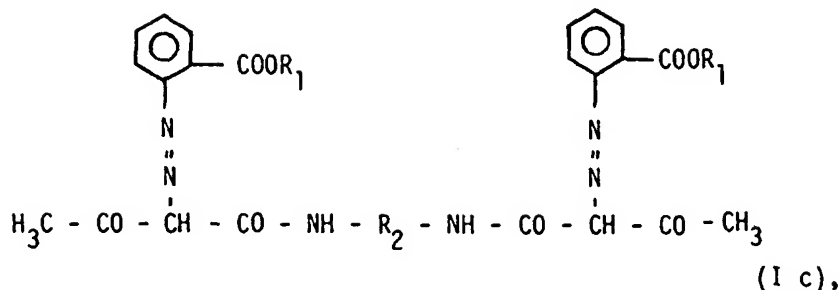
1. Pigmentfarbstoffgemisch, enthaltend Verbindungen der Formeln I a, I b und I c



- 2 -

Case 150-4871

3501199



- worin die  $R_1$  unabhängig voneinander  $C_{1-4}$ -Alkylreste und  
 $R_2$  unabhängig voneinander je einen 1,4-Phenylrest, der  
 bis zu zwei Substituenten tragen kann und zwar bis zu  
 zwei Methyl, Methoxy, Chlor oder Brom und/oder ein Tri-  
 fluormethyl oder Nitro, je einen 4,4'-Biphenylrest,  
 der in 3 und 3'-Stellung durch Chlor, Brom, Methyl  
 und/oder Methoxy substituiert ist, oder je einen 1,4-  
 oder 1,5-Naphthylrest bedeuten,  
 wobei im Gemisch 8 bis 20 Molprocente Benzoesäureesterreste und 92 bis  
 80 Molprocente Terephthalsäureesterreste vorhanden sind.

2. Pigmentfarbstoffgemisch gemäss Anspruch 1, worin in den Formeln I  
 a, I b und I c  
 $R_1$   $C_{1-2}$ -Alkylreste und  
 $R_2$  gegebenenfalls ein oder zwei Substituenten aus der Reihe  
 Chlor, Methyl und Methoxy tragendes 1,4-Phenyl, 3,3'-Di-  
 chlor-, -Dimethoxy- oder -Dimethyl-4,4'-biphenyl oder  
 1,5-Naphthyl bedeuten.
3. Pigmentfarbstoffgemische gemäss Anspruch 1, worin in den Formeln I  
 a, I b und I c  $R_1$   $C_{1-2}$ -Alkylreste und  $R_2$  unsubstituiertes  
 1,4-Phenyl bedeuten.

RAD ORIGINAL

- 3 -

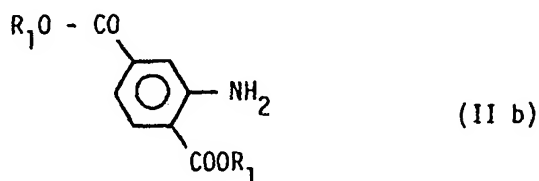
Case 150-4871

3501199

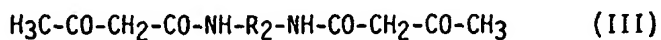
4. Pigmentfarbstoffgemisch gemäss Anspruch 1, 2 oder 3, das im Gemisch 8 bis 12 Molprocente Benzoessäurereste und 92 bis 88 Molprocente Terephthalsäurereste enthält.
5. Herstellung der Pigmentfarbstoffgemische gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,8 bis 2 Mol eines diazotierten Amins der Formel II a



und 9,2 bis 8 Mol eines diazotierten Amins der Formel II b



mit 5 Mol einer Verbindung der Formel III



kuppelt.

6. Verwendung der Pigmentfarbstoffgemische gemäss den Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4 zum Färben von Kunststoffmassen.
7. Verwendung der Pigmentfarbstoffgemische gemäss den Ansprüchen 1, 2, 3 oder 4, zum Spinnfärben von Polypropylenfasern.

\*\*\*\*\*

3700/HW/HB

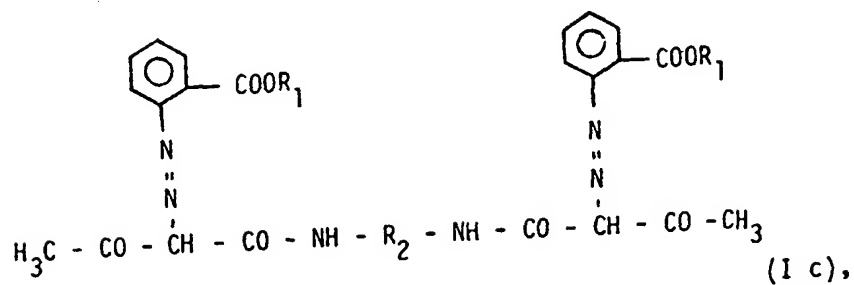
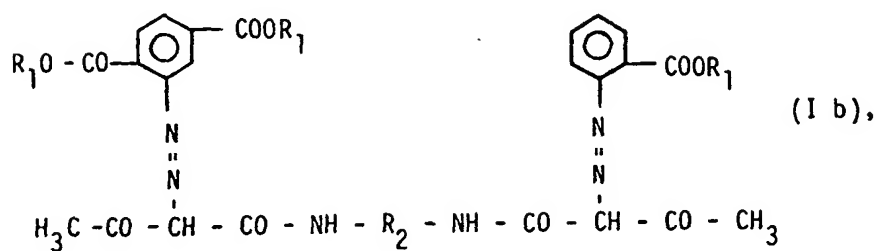
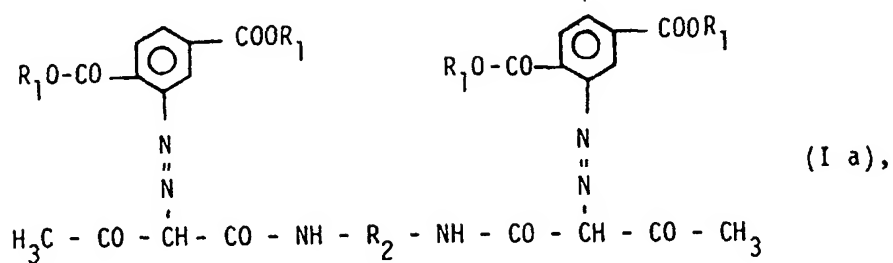
- 4 -

Case 150-4871

3501199

AZO - PIGMENTFARBSTOFFE

Es wurde gefunden, dass sich Gemische von Azo-Pigmentfarbstoffen der Formel I a, I b und I c



ORIGINAL INSPECTED

- 5 -

Case 150-4871

3501199

worin die  $R_1$  unabhängig voneinander  $C_{1-4}$ -Alkylreste und  
die  $R_2$  unabhängig voneinander je einen 1,4-Phenylrest, der bis  
zu zwei Substituenten tragen kann und zwar bis zu zwei  
Methyl, Methoxy, Chlor oder Brom und/oder ein Trifluor-  
methyl oder Nitro, je einen 4,4'-Biphenylenrest, der in  
3 und 3'-Stellung durch Chlor, Brom, Methyl und/oder  
Methoxy substituiert ist, oder je einen 1,4- oder 1,5-  
Naphthylenrest bedeuten,

wobei im Gemisch der Farbstoffe dieser drei Formeln 8 bis 20 Molpro-  
zente Benzoessäureesterreste und 92 bis 80 Molprozent Terephthalsäure-  
esterreste vorhanden sind, ausgezeichnet zum Färben von Kunststoff-  
massen, und insbesondere zum Spinnfärben von Polypropylen-Fasern eig-  
nen. Die erfindungsgemässen Gemische weisen, neben den sehr guten all-  
gemeinen Echtheitseigenschaften, vor allem der Lichtechtheit, eine  
hervorragende Dispergierbarkeit auf, durch die es erst möglich wird,  
sie für das Spinnfärben zu verwenden, weil damit eine grosse Reissfes-  
tigkeit der Spinnfasern verbunden ist. Vor allem in dieser Eigenschaft  
sind sie den Einzelbestandteilen der erfindungsgemässen Mischungen  
überlegen. Zu erwähnen ist auch die hohe Farbstärke der neuen Pigment-  
gemische.

Besonders bevorzugt sind die Pigmentfarbstoff-Gemische, worin in den  
Formeln I a, I b und I c

$R_1$   $C_{1-2}$ -Alkylreste und  
 $R_2$  gegebenenfalls ein oder zwei Substituenten aus der  
Reihe Chlor, Methyl und Methoxy tragendes 1,4-Phenylen,  
3,3'-Dichlor-, -Dimethoxy- oder -Dimethyl-4,4'-bipheny-  
len oder 1,5-Naphthylen bedeuten.

Insbesondere bevorzugt sind die Pigmentfarbstoff-Gemische, in denen  $R_1$   
 $C_{1-2}$ -Alkylreste und  $R_2$  unsubstituiertes 1,4-Phenylen ist und die 8 bis  
12 Molprozent Benzoessäureesterreste und 92 bis 88 Molprozent Tere-  
phthalsäureesterreste enthalten.

- 6 -

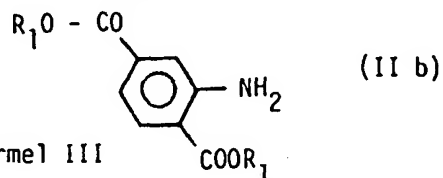
Case 150-48/1

3501199

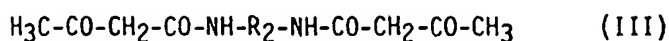
Die Herstellung der neuen Pigmentgemische ist dadurch gekennzeichnet, dass man 0,8 bis 2 Mol eines diazotierten Amins der Formel II a



und 9,2 bis 8 Mol eines diazotierten Amins der Formel II b



mit 5 Mol einer Verbindung der Formel III



kuppelt.

Die Verbindungen der Formeln II a, II b und III sind bekannt. Diazotieren und Kuppeln werden nach allgemein gebräuchlichen Methoden durchgeführt.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

### Beispiel

a) 76,0 Teile 2-Aminoterephthalsäuredimethylester und 6,1 Teile Anthranilsäuremethylester werden mit 10 Teilen Wasser und 100 Volumenteilen konz. Salzsäure vier Stunden verrührt. Man kühlt in einem Eis-/Wasserbad und durch Zugabe von 125 Teilen Eis auf 0° ab und versetzt die Mischung mit 105 Volumenteilen 4-n-wässriger Natriumnitritlösung. Diese Lösung wird noch eine Stunde bei 0 bis 5° nachgerührt, geringe Mengen überschüssiges Nitrit mit Aminosulfonsäure zerstört und schliesslich klarfiltriert.

- 7 -

Case 150-4871

3501199

b) 55,2 Teile N,N-Diacetessigsäure-para-Phenylendiamid werden in 400 Teilen Wasser und 60 Volumenteilen 30-prozentiger Natriumlauge bei ca. 50° gelöst und die Lösung filtriert.

c) Die Diazoniumsalzlösung (nach a) wird mit 1000 Teilen Wasser und 600 Teilen Eis versetzt und mit Natriumacetatlösung auf pH 4,0 gestellt. Sodann lässt man die Lösung der Kupplungskomponente (nach b) im Verlaufe von ca. 30 Minuten zufließen. Es entsteht eine zitronengelbe Suspension, die noch 2 Stunden bei 5 bis 10°, 1 Stunde bei 40 bis 45° und 1 Stunde bei 80 bis 85° gerührt wird. Darauf wird die Suspension filtriert, der Presskuchen salzfrei gewaschen, getrocknet und gemahlen. Er färbt Kunststoffe in sehr echten, gelben Tönen.

Durch Variation der molaren Anteile 2-Aminoterephthalsäuredimethylester (oder anderer, C<sub>2-4</sub>-Alkylester) und Anthranilsäuremethyl- (oder einem C<sub>2-4</sub>-Alkyl-)ester in den oben angegebenen Grenzen erhält man Pigmentfarbstoffgemische mit sehr ähnlichen Eigenschaften. Verwendet man an Stelle des N,N-Diacetessigsäure-para-phenylendiamid das im Kern durch Methyl substituierte Produkt, erhält man ein stark rotstichiges Pigment, durch Methoxy substituiertes para-Phenylendiamid gibt orange Pigmente und das durch Chlor substituierte Produkt ein grünstichig-gelbes Pigment.

Im allgemeinen können die Pigmenteigenschaften, insbesondere die Lichtechtheit und die Dispergierbarkeit, der erfindungsgemässen Gemische, durch eine Behandlung der Rohfarbstoffe in einem hochsiedenden Lösungsmittel, insbesondere Dimethylformamid oder 1,2-Dichlorbenzol, noch verbessert werden.



3501199

ANWENDUNGSBEISPIEL

70 Teile handelsübliches Polyäthylen mit niedermolekularem Anteil und 30 Teile des gemäss obigem Beispiel hergestellten Pigmentfarbstoffgemisches werden in einem Extruder zu einem Farbstoffkonzentrat verarbeitet. Dieses Konzentrat wird dann im Verhältnis 1:50 mit handelsüblichem Polypropylen vermischt und auf übliche Weise zu Fasern versponnen. Mit Polyäthylen im selben Verhältnis vermischt, kann es auch zu Blasfolien verarbeitet werden.